



ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Л.П.Калачева*, И.И.Рожин, А.Ф.Федорова

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

The Study of the Stratum Water Mineralization Influence on the Hydrate Formation Process of the Natural Gas from the East Siberian Platform Fields

L.P.Kalacheva, I.I.Rozhin, A.F.Fedorova

Institute of Oil and Gas Problems, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

Abstract

In the article, the influence of the stratum water mineralization on the process of the natural gas hydrate formation from the Eastern Siberian platform fields differing according to their conditions of occurrence, stratum water mineralization and the natural gas composition was studied. Experimental studies showed that with increasing of the solution mineralization the hydrates of smaller volume are formed, i.e. the inhibitory effect of the stratum water increases.

Keywords:

Oil and gas fields;
Stratum temperature and pressure;
Mineralization of the stratum water;
Natural gas;
Thermobaric conditions of hydrate formation;
Gas hydrates.

© 2017 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Газовые гидраты – твердые кристаллические соединения низкомолекулярных газов и низкокипящих жидкостей, напоминающие своим внешним видом снег или рыхлый лед. Они относятся к классу нестехиометрических клатратных соединений включения. Соединениями включения называют соединения образующиеся путем внедрения молекулы одного сорта (молекул – «гостей») в полость другой молекулы или кристаллической решетки, построенной из молекул другого вида (молекул – «хозяев») [1]. Кристаллическая решетка «хозяина» газовых клатратов построена из молекул воды, связанных между собой водородными связями. Молекулы газа – «гостя», образующего гидрат, размещены во внутренних полостях кристаллической решетки и удерживаются в них силами Ван-дер-Ваальса.

Гидратообразование природных газов до 70-х годов 20-го столетия рассматривалось как явление, осложняющее добычу и транспортировку природного газа [2]. В 1971 году Комитетом по изобретениям и открытиям при Совете Министров СССР было зафиксировано открытие «Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи» [3]. Природные гидраты

могут формировать скопления или находиться в рассеянном состоянии. Они встречаются в местах, сочетающих низкие температуры и высокие давления, таких как глубоководье и зона вечной мерзлоты. Их наличие подтверждено на дне озера Байкал, Черного, Каспийского и Охотского морей. Газогидратные скопления оказываются пространственно совмещенными с гигантскими скоплениями газа в традиционных залежах, например, на Ямбургском, Бованенковском, Уренгойском и Мессояхском месторождениях.

Почти вся континентальная территория Якутии представляет собой зону сплошной многолетней мерзлоты, которая только на крайнем юго-западе переходит в зону ее прерывистого распространения. Средняя мощность мерзлого слоя достигает 300÷400 м, а в бассейне реки Вилюй – 1500 м. Поэтому Якутия, один из наиболее перспективных на сырьевые ресурсы регионов России, остается самой слабо изученной территорией на предмет наличия нефти и газа. При общей площади республики 3.1 млн. км² площадь перспективных на нефть и газ земель составляет 1.6 млн.км². Большая часть этой территории приурочена к восточной части Сибирской платформы [4]. Нефтяные и газовые месторождения востока Сибирской платформы расположены в пределах Лено-Тунгусской (ЛТ) и Лено-Вилюйской (ЛВ) нефтегазоносных

*E-mail: lpko@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20170200315>

провинций (НГП) [5]. Месторождения Лено-Тунгусской НГП характеризуются аномально низкими пластовыми температурами и давлениями (10 °С и 16 МПа) [6], а также высокой минерализацией пластовых вод (220÷360 г/л) [7]. Для месторождений Лено-Вилуйской НГП аномальное высокое пластовое давление составляет 36.3 МПа, температуры достигают +66 °С [6]. Минерализация пластовых вод от 40 до 180 г/л [7]. Пластовые воды, характерные для месторождений востока Сибирской платформы, относятся к хлоридно-кальциевому типу.

Процесс гидратообразования определяется составом природного газа и водной фазы, пластовыми давлением и температурой.

Исследование процессов образования гидратов были проведены на примере природных газов Иреляхского газонефтяного месторождения (ЛТ НГП) и Средневилуйского газоконденсатного месторождения (ЛВ НГП). Газонефтяные залежи Иреляхского ГНМ приурочены к ботубинскому и улаханскому горизонтам, которые сложены преимущественно песчаниками. Пластовое давление ботубинского горизонта 15.1÷15.8 МПа, пластовая температура 12÷14 °С; улаханский горизонт характеризуется пластовыми давлениями 15.7÷16 МПа и температурами 12÷14 °С. Средневилуйское ГКМ относится к категории многозалежных. Основной по запасам является залежь пласта Т1-III. Продуктивный пласт представлен песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов. Пластовые давление 24.8 МПа и температура 68 °С [4].

Компонентный состав природных газов исследовали методом газо-адсорбционной хроматографии на газовом хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония). Для разделения компонентов газовой смеси использовались колонки RT-Msieve5A (длиной 30 м, внутренним диаметром 0.53 мм) и Rt-Q-Bond (длиной 30 м, внутренним диаметром 0.53 мм). Для регистрации пиков компонентов использовались детекторы по теплопроводности, температура детектора 240 °С, подъем температуры со скоростью 10 °С/мин (ГОСТ 31371.7-2008). Компонентные составы природных газов приведены в таблице 1, из которой видно, что природные газы преимущественно различаются между собой содержанием метана, этана и азота. Средняя молекулярная масса природного газа Иреляхского ГНМ составляет 18.09 г/моль, а Средневилуйского ГКМ – 17.25 г/моль.

Для получения гидратов природных газов были использованы водные растворы хлорида кальция, имитирующие состав пластовых вод месторождений востока Сибирской платформы. Физико-химические свойства растворов хлорида кальция представлены в таблице 2. По классификации В.И.Вернадского, О.А.Алексина и других эти растворы относятся к рассолам, так как общая минерализация выше 50 г/л (табл.2) [8]. Вязкость (ГОСТ 33-82) и плотность (ГОСТ 3900-85) приготовленных растворов хлорида натрия опре-

Таблица 1
Компонентные составы природных газов

Компоненты	Содержание, % мол	
	Иреляхское ГНМ	Средневилуйское ГКМ
CH ₄	87.71	92.70
C ₂ H ₆	2.45	5.24
C ₃ H ₈	1.25	1.21
изо-C ₄ H ₁₀	0.23	0.10
н-C ₄ H ₁₀	0.30	0.12
CO ₂	0.04	0.05
N ₂	7.02	0.58
He	0.35	0
C5+	0.65	0

Таблица 2
Физико-химические свойства растворов хлорида кальция

Концентрация растворов		Плотность ρ , г/см ³	Вязкость μ , мПа·с	Температура замерзания, °С
ω , %	минерализация, г/л			
5	52.17	1.039	1.122	-0.882
10	107.67	1.083	1.306	-1.862
15	175.38	1.130	1.562	-2.957

деляли при температуре 20 °С.

Равновесные условия гидратообразования природных газов зависят от компонентного состава газа и минерализации пластовой воды. Растворы электролитов, основные компоненты пластовых вод, сдвигают равновесную кривую гидратообразования в область более высоких давлений и низких температур [9,10].

Результаты расчетов равновесных условий образования гидратов природных газов Иреляхского и Средневилуйского месторождений представлены на рисунках 1 и 2, соответственно. Пересечение пунктирных линий на рисунках соответствует начальным экспериментальным значениям давления и температуры гидратообразования природных газов из минерализованных растворов.

Условия гидратообразования в отсутствии растворенных в пластовой воде солей были рассчитаны по методике Слоана [11], где используется уравнение состояния газа Редлиха-Квонга. Далее для учета минерализации пластовой воды, вычисленные равновесные условия были пересчитаны по методике, предложенной в работе [9]. Здесь в качестве аналитической зависимости для снижения (сдвига) температуры начала гидратообразования при фиксированных давлениях природного газа для рассолов хлоридно-кальциевого типа использована термодинамически обосно-

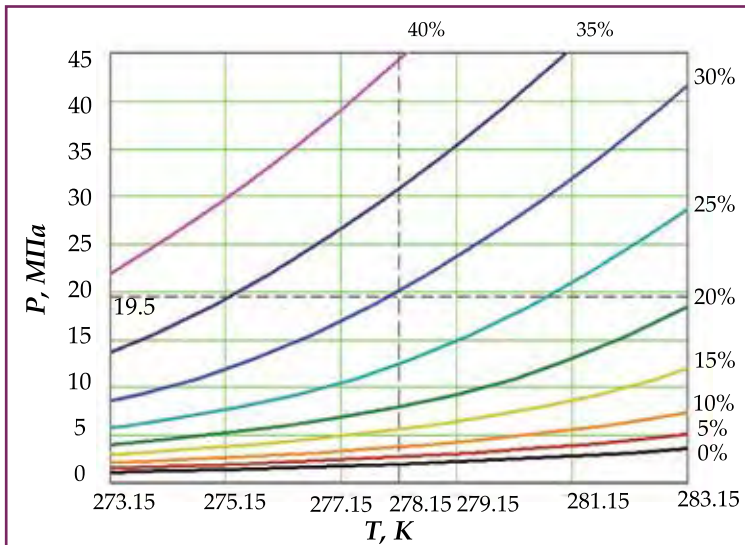


Рис.1. Равновесные условия гидратообразования природного газа Иреляхского ГНМ в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция

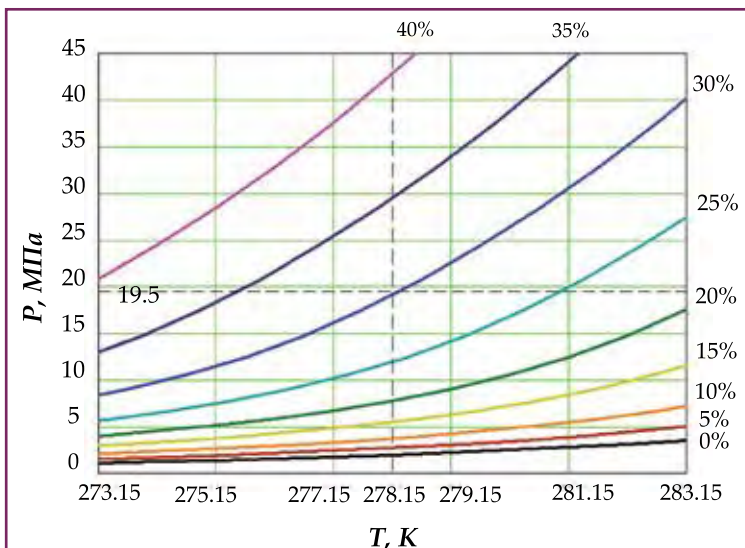


Рис.2. Равновесные условия гидратообразования природного газа Средневилуйского ГКМ в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция

ванная зависимость вида:

$$\Delta T = \frac{55M}{\rho}$$

где M – минерализация (в $\text{кг}/\text{м}^3$) и ρ – плотность (в $\text{кг}/\text{м}^3$), зависящие от процентной концентрации пластовой воды.

На рисунках 1, 2 и в таблице 3 можно видеть существенное изменение равновесных условий гидратообразования в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция.

На основании проведенных вычислитель-

ных экспериментов установлено, что для заданных составов обоих газов в отсутствие минерализации при давлении 19.5 МПа температура гидратообразования составляет 294.5 К. С увеличением концентрации растворов равновесные кривые гидратообразования смещаются в сторону более высоких давлений и низких температур. Например, для 40% раствора температура гидратообразования понижается на 22 К при заданном начальном давлении. Установлена зависимость равновесных условий гидратообразования из минерализованных растворов от состава природного газа. Так, при экспериментальных условиях ($T_0=278 \text{ К}$, $P_0=19.5 \text{ МПа}$) природный газ Иреляхского ГНМ может образовывать гидраты из рассолов с минерализацией не выше 380 г/л, а природный газ Средневилуйского ГКМ – до 460 г/л. Таким образом, чем легче природный газ, тем выше концентрация минерализованного раствора, из которого он может образовывать гидрат.

Для постановки экспериментальных исследований были рассчитаны равновесные давления гидратообразования двух разных по составу природных газов (табл. 1) при температуре 278 К. Для обоих природных газов с ростом концентрации рассолов при заданной температуре давление гидратообразования возрастает (рис. 3). Состав природных газов не влияет на давление гидратообразования вплоть до концентрации раствора 15%. При более высоких концентрациях для природного газа Иреляхского ГНМ давление гидратообразования немного выше, чем для природного газа Средневилуйского ГКМ. Поэтому для получения гидратов были использованы природный газ Средневилуйского ГКМ и растворы хлорида кальция с концентрациями 5, 10 и 15%.

Гидраты природного газа получали при температуре 278 К и давлении 19.5 МПа. Для получения гидратов в реактор высокого давления объемом 1000 см^3 загружали дистиллированную воду/раствор хлорида кальция. Затем реактор вакуумировали и заполняли исходным природным газом до начального значения давления. Для обеспечения изотермических условий гидратообразования реактор, заправленный водой/раствором хлорида кальция и природным газом, устанавливали внутри термостатируемой холодильной камеры. В процессе гидратообразования давление в реакторе

Таблица 3

Снижение температуры начала гидратообразования природных газов из растворов хлорида кальция

Концентрация, %	5	10	15	20	25	30	35	40
ΔT , К	2.774	5.468	8.536	11.000	13.750	16.496	19.248	22.008

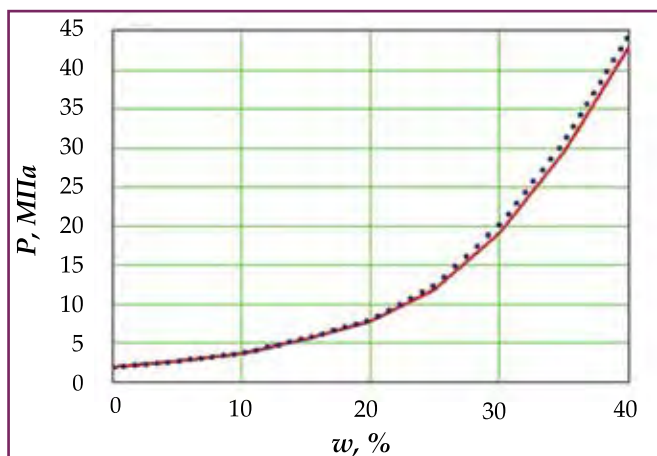


Рис.3. Зависимость давления гидратообразования природных газов от концентрации растворов при $T_0=278$ К: сплошная кривая соответствует природному газу Средневилуйского ГКМ, а точечная – Иртыхского ГНМ

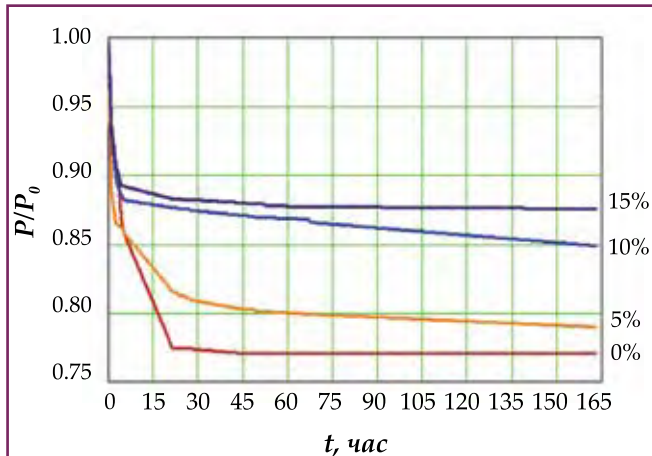


Рис.4. Кривые газопоглощения при образовании гидратов из различных растворов, нормированные на начальное давление гидратообразования

постепенно падало, поэтому через каждый определенный промежуток времени фиксировалось давление до установления постоянного значения, что свидетельствовало о завершении процесса (рис.4).

По изменению давления в реакторе можно судить об объеме газа, поглощенного при гидратообразовании. Сравнение расчетных и экспериментальных значений ΔP приведено в таблице 4. Большое расхождение между расчетным и экспериментальным изменениями давления в процессе гидратообразования наблюдается для 15% раствора хлорида кальция. По-видимому, наблюдаемые закономерности связаны с уменьшением растворимости газа-гидратообразователя из-за увеличения плотности и вязкости рассолов, а также не полным связыванием всей воды в гидрат из 15% раствора.

После гидратообразования камеры были вскрыты. На рисунке 5а представлена фотография гидрата, полученного из 5% раствора хло-

Таблица 4
Зависимость изменения давления при гидратообразовании от концентрации растворов

ω , %	0	5	10	15
$\Delta P_{расч}$, МПа	17.79	17.01	15.99	14.24
$\Delta P_{эксп}$, МПа	16.9	16.8	15.8	9.2

рида кальция. Гидрат образовался по боковым стенкам камеры, имеет плотную монолитную структуру и высоту 7÷8 см. Из 10% и 15% растворов образовались небольшие объемы гидратов слоистой структуры (рис.5б, 5в). В первых двух камерах вся вода из 5% и 10% растворов была связана в гидрат. А в третьей камере полученный гидрат находился в равновесии с концентрированным раствором хлорида кальция (рис.5в). С увеличением минерализации растворов образуются гидраты меньшего объема, то есть ингибирующее действие пластовой воды возрастает.

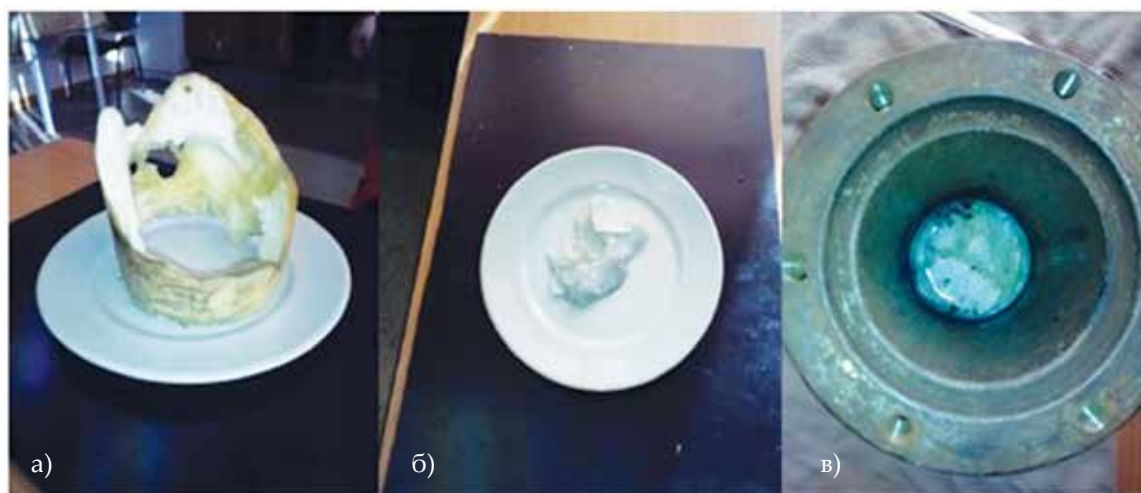


Рис.5. Фотографии гидратов природного газа, полученных из растворов с разной концентрацией: а) 5%; б) 10%; в) 15%

В заключении можно отметить следующее:

- Минерализация пластовой воды влияет на равновесные условия гидратообразования природных газов, что позволяет путем сравнения с конкретными пластовыми условиями (давление, температура и концентрация соли в воде) определить возможность образования гидратов в призабойной зоне скважин;
- При одинаковых термобарических условиях природные газы газовых и газоконденсатных месторождений способны образовывать гидраты из более минерализованных растворов;
- Малая концентрация солей может служить индикатором процессов гидратообразования.

Литература

1. С.Ш.Бык, Ю.Ф.Макогон, В.И.Фомина. Газовые гидраты. М.:Химия, 1980.
2. Ю.Ф.Макогон. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.
3. В.Г.Васильев, Ю.Ф.Макогон, Ф.А.Требин и др. Свойства природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи /в кн.: Открытия СССР, 1968-1969. М.:Недра, 1970.
4. А.Ф.Сафронов, Т.А.Сафронов. Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия). Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008.
5. Л.П.Калачева, А.Ф.Федорова, Е.Ю.Шиц, И.И.Рожин. Характерные закономерности в составе и структуре гидратов природных газов месторождений Якутии //SOCAR Proceedings. -2015. -№3. -С. 4-8.
6. В.А.Каширцев. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003.
7. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник /под ред. Л.М.Зорькина. М.: Недра, 1989.
8. В.А.Широкова. Классификации природных вод: прошлое, настоящее, будущее //Вестник ТГУ. -2013. -Т.18. -Вып. 3. -С. 1023-1027.
9. В.А.Истомин, В.Г.Квон. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004.
10. Э.А.Бондарев, И.И.Рожин, К.К.Аргунова. Образование гидратов при разработке Отраднинского газоконденсатного месторождения //SOCAR Proceedings. -2014. -№4. -С. 46-53.
11. E.D.Sloan, C.A.Koh. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008.

References

1. S.Sh.Byk, Yu.F.Makogon, V.I.Fomina. Gas hydrates. M.: Khimiya, 1980.
2. Yu.F.Makogon. Hydrates of natural gases. M.: Nedra, 1974.
3. V.G.Vasilyev, Yu.F.Makogon, F.A.Trebin, et al. Properties of natural gases to be in Earth's crust in the solid state and to form a gas hydrate deposits. Discoveries of the USSR, 1968-1969. M.: Nedra, 1970.
4. A.F.Safronov, T.A.Safronov. Geological and economic aspects of development of the Republic of Sakha (Yakutia) oil and gas complex. Yakutsk: Publishing house of YNS SB RAS, 2008.
5. L.P.Kalacheva, A.F.Fedorova, E.Y.Shitz, I.I.Rozhin. Characteristic patterns in natural gas hydrate composition and structure in deposits of Yakutia //SOCAR Proceedings. -2015. - No. 3. - P. 4-8.
6. V.A.Kashirtsev. Organic geochemistry of the East Siberian platform naphthides. Yakutsk: Publishing house YNS SB RAS, 2003.
7. Waters of oil and gas deposits of the USSR /ed. L.M.Zorkina. M.: Nedra, 1989
8. V.A.Shirokova. Classifications of natural waters: past, present, future //Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences. -2013. -Vol.18. -Issue 3. -P.1023-1027.
9. V.A.Istomin, V.G.Kvon. Prevention and elimination of gas hydrates in gas production systems. M.: IRC Gazprom, 2004.
10. E.A.Bondarev, I.I.Rozhin, K.K.Argunova. Hydrate formation at development of the Otradninsky gas condensate field // SOCAR Proceedings. -2014. -No. 4. -P. 46-53.
11. E.D.Sloan, C.A.Koh. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008.

Изучение влияния минерализации пластовой воды на процесс гидратообразования природных газов месторождений востока Сибирской платформы

Л.П.Калачева, И.И.Рожин, А.Ф.Федорова
ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

Реферат

В статье изучено влияние минерализации пластовой воды на процесс гидратообразования природных газов месторождений востока Сибирской платформы, которые отличаются по условиям залегания, минерализацией пластовых вод и составом природного газа. Проведенные экспериментальные исследования показали, что с увеличением минерализации растворов образуются гидраты меньшего объема, то есть ингибирующее действие пластовой воды возрастает.

Ключевые слова: нефтяные и газовые месторождения; пластовые температуры и давления; минерализация пластовых вод; природный газ; термобарические условия гидратообразования; газовые гидраты.

Sibir platformasının şərq yataqlarının təbii qazlarında hidratəmələgəlmə prosesinə lay suyunun minerallaşmasının təsirinin öyrənilməsi

L.P.Kalaçeva, İ.İ.Rojin, A.F.Fyodorova
Rusiya Elmlər Akademiyasının Sibir bölməsinin Neft və Qaz Problemləri İnstitutu, Yakutsk, Rusiya

Xülasə

Məqalədə yatım şəraitinə, lay sularının minerallaşmasına və təbii qaz tərkibinə görə fərqlənən Sibir platformasının şərq yataqlarının təbii qazlarında hidratəmələgəlmə prosesinə lay suyunun minerallaşmasının təsiri öyrənilmişdir. Aparılmış sınaq tədqiqatları göstərmişdir ki, məhlulların minerallaşması artdıqca daha kiçik həcmli hidratlar yaranır, yəni lay suyunun inhibitorlayıcı təsiri artır.

Açar sözlər: neft və qaz yataqları; lay temperaturları və təzyiqləri; lay sularının minerallaşması; təbii qaz; hidratəmələgəlmənin termobarik şərtləri; qaz hidratları.